

明 細 書

導電性高分子およびそれを用いた固体電解コンデンサ

技術分野

- 本発明は、導電性高分子およびその導電性高分子を固体電解質として用いた固体電解コンデンサに関する。

背景技術

導電性高分子は、その高い導電性により、アルミニウムコンデンサ、タンタルコンデンサなどの固体電解コンデンサの固体電解質などに用いられている。

- このような用途に用いられる導電性高分子としては、チオフェンまたはその誘導体を化学酸化重合または電解酸化重合することによって合成したものがよく用いられている。

- 上記化学酸化重合を行う際、ドーパントとしては主として有機スルホン酸が用いられ、酸化剤として、主として過硫酸アンモニウム、過酸化水素、遷移金属塩などが用いられている。そして、通常、化学酸化重合で導電性高分子を合成した場合、特に遷移金属塩を酸化剤として用いた化学酸化重合により導電性高分子を合成した場合は、洗浄により不要な成分を取り除く必要がある。

- その際の洗浄液としては、通常、アルコール、水、またはその両方が用いられている。しかしながら、この場合には、洗浄によってドーパントの脱ドーブ化が生じ、導電性高分子の導電率が悪くなるため、あらかじめドーパントとして用いられている有機スルホン酸を含有した水溶液またはエタノール溶液を調製しておき、それらのいずれか一方または両方で洗浄を行うことにより、脱ドーブ化を防ぐ方法が考えられる。

ただし、この場合には、最後に水またはアルコールにより再度洗浄しなければ、過剰の有機スルホン酸が残存してしまう。この過剰

の有機スルホン酸が残存した導電性高分子は、最後に水またはアルコールにより再度洗浄することで過剰の有機スルホン酸を取り除いたものに比べて、初期抵抗値が低く、長時間高温放置していても、導電率の変化が少ないという特徴を有するものの、過剰の有機スルホン酸を洗浄により除去した導電性高分子、すなわち、有機スルホン酸がドーピングされた状態に比べて、過剰（遊離）の有機スルホン酸は高温下で分解しやすいため、高温状態で放置すると、有毒な SO_x などが発生するという問題があり、また、そのような過剰の有機スルホン酸を含む導電性高分子をコンデンサの陰極層として用いた場合、特性が不安定になるという問題があった（特開平10-12498号公報）。

発明の開示

本発明は、上記のような従来技術の問題点を解決し、導電性が優れ、かつ耐熱性、耐湿性が優れていて、高温高湿下でも導電率の低下が少なく、高温での分解を抑制することができる導電性高分子を提供し、また、それを固体電解質として用いて高温高湿下での特性低下が少なく信頼性の高い固体電解コンデンサを提供することを目的とする。

本発明の上記目的は、酸化重合によって得られた導電性高分子にドーパントとして取り込まれている有機スルホン酸と同一またはそれ以外の有機スルホン酸のアニオンと、遷移金属以外のカチオンとからなる有機スルホン酸塩の少なくとも1種を保持させた導電性高分子を提供することによって、達成することができる。

すなわち、本発明は、酸化重合によって得られた導電性高分子のマトリックス上に有機スルホン酸のアニオンと遷移金属以外のカチオンとからなる有機スルホン酸塩の少なくとも1種を被覆するか、または上記酸化重合によって得られた導電性高分子のマトリックス

中に有機スルホン酸のアニオンと遷移金属以外のカチオンとからなる有機スルホン酸塩の少なくとも1種を含有させたことを特徴とする導電性高分子に関するものであり、また、その導電性高分子を固体電解質として用いたことを特徴とする固体電解コンデンサに関するものである。

上記本発明の導電性高分子は、導電性が優れ、かつ耐熱性、耐湿性が優れていて、高温高湿下でも導電率の低下が少なく、高温での分解が少ない。また、その導電性高分子を固体電解質として用いた本発明の固体電解質コンデンサは、高温高湿下での特性低下が少なく、信頼性に富んでいる。

なお、本発明において、上記導電性高分子の「マトリックス」とは、酸化重合によって得られた導電性高分子を合成した後、洗浄を行うと、導電性高分子中に取り込まれている酸化剤、過剰のドーパント、未反応モノマー、オリゴマーなどが洗い流され、また、ドー
プされているドーパントの一部が脱離し、導電性高分子の表面が必ずしも平滑なものとはならないので、この表面が必ずしも平滑になっていない状態を構成している導電性高分子の構造全体を指す。

以下、本発明を実施するための最良の形態について説明する。

まず、本発明において用いる有機スルホン酸塩について説明すると、上記有機スルホン酸塩は有機スルホン酸のアニオンと遷移金属
以外のカチオンとで構成される。

上記有機スルホン酸塩において、そのアニオン成分を構成することになる有機スルホン酸としては、その骨格として、ベンゼン環、ナフタレン環、テトラリン環およびアントラセン環よりなる群から
選ばれる少なくとも1種を有するものが好ましく、その具体例としては、例えば、ベンゼンスルホン酸、ペンタフルオロベンゼンスル
ホン酸、ベンゼンジスルホン酸、パラトルエンスルホン酸、フルオ

- ロパラトルエンスルホン酸、エチルベンゼンスルホン酸、ドデシル
ベンゼンスルホン酸、ナフタレンスルホン酸、ナフタレンジスルホ
ン酸、メチルナフタレンスルホン酸、エチルナフタレンスルホン酸、
5 ブチルナフタレンスルホン酸、ジノニルナフタレンスルホン酸、ア
ントラキノンスルホン酸、アントラキノンジスルホン酸、アントラ
センスルホン酸、メトキシベンゼンスルホン酸、エトキシベンゼン
スルホン酸、ブトキシベンゼンスルホン酸、メトキシナフタレンス
ルホン酸、エトキシナフタレンスルホン酸、ブトキシナフタレンス
ルホン酸、テトラリンスルホン酸、ブチルテトラリンスルホン酸、
10 スルホベンゼンカルボン酸メチルエステル、スルホベンゼンカルボ
ン酸ジメチルエステル、スルホベンゼンカルボン酸ブチルエステル、
スルホベンゼンジブチルエステル、スルホナフタレンカルボン酸メ
チルエステル、スルホナフタレンカルボン酸ジメチルエステル、ス
ルホナフタレンカルボン酸ブチルエステル、スルホナフタレンスル
15 ホン酸ジブチルエステル、フェノールスルホン酸、クレゾールスル
ホン酸、スルホフタル酸、スルホイソフタル酸、スルホサリチル酸、
スルホナフトエ酸、ヒドロキシスルホナフトエ酸、ナフトールスル
ホン酸、ベンズアルデヒドスルホン酸、ベンズアルデヒドジスルホ
ン酸、ナフトアルデヒドスルホン酸などの芳香族スルホン酸が挙げ
20 られる。

- そして、上記有機スルホン酸としては、その骨格としてベンゼン
環、ナフタレン環、テトラリン環およびアントラセン環よりなる群
から選ばれる少なくとも1種を有し、かつ、その骨格に炭素数1～
12のアルキル基、ヒドロキシル基、炭素数2～10のアルコキシ
25 カルボニル基、炭素数1～10のアルコキシ基およびアルデヒド
基よりなる群から選ばれる少なくとも1種の官能基と、少なくとも
1個のスルホン酸基とが結合したものが好ましく、その具体例とし

ては、例えば、メトキシベンゼンスルホン酸、エトキシベンゼンスルホン酸、ブトキシベンゼンスルホン酸、メトキシナフタレンスルホン酸、エトキシナフタレンスルホン酸、ブトキシナフタレンスルホン酸、フェノールスルホン酸、クレゾールスルホン酸、スルホフタル酸、スルホイソフタル酸、スルホサリチル酸、スルホナフトエ酸、ヒドロキシスルホナフトエ酸、ナフトールスルホン酸、ベンズアルデヒドスルホン酸、ベンズアルデヒドジスルホン酸、ナフトアルデヒドスルホン酸、ジヒドロキシアントラセンスルホン酸、スルホベンゼンカルボン酸メチルエステル、スルホベンゼンカルボン酸ジメチルエステル、スルホベンゼンカルボン酸ブチルエステル、スルホベンゼンカルボン酸ジブチルエステル、スルホナフタレンカルボン酸メチルエステル、スルホナフタレンカルボン酸ジメチルエステル、スルホナフタレンカルボン酸ブチルエステル、スルホナフタレンスルホン酸ジブチルエステルなどが挙げられる。

また、本発明において用いる有機スルホン酸塩を構成するカチオン成分の遷移金属以外のカチオンとしては、遷移金属以外の金属と有機カチオンとが挙げられる。

上記遷移金属以外のカチオンとしては、例えば、ナトリウムイオン、カリウムイオン、マグネシウムイオン、カルシウムイオン、アルミニウムイオンなどが挙げられる。それらの金属カチオンは、1価のものより2価以上の価数を有するカルシウムイオンやアルミニウムイオンなどが、耐熱性、耐湿性が優れていることから好ましい。

そして、有機カチオンとしては、例えば、アミノエタノール、ジアミノプロパン、イミダゾリウム、アミノアントラキノン、アミノアゾトルエン、ナフチルアミン、アデニンなどの塩基性有機物をベースにしてカチオン化したものが挙げられ、それらのうち、骨格として複素5員環、ベンゼン環、ナフタレン環、テトラリン環および

アントラキノン環よりなる群から選ばれる少なくとも1種を有し、かつNH基およびNH₂基よりなる群から選ばれる少なくとも1種を有する、イミダゾール、アミノアントラキノン、アミノアゾトルエン、ナフチルアミン、アデニンなどをベースにしてカチオン化したものが、耐熱性、耐湿性が優れていることから好ましい。

本発明において用いる有機スルホン酸塩としては、有機酸と金属塩または塩基性有機物との反応に際して一般に採用されている反応法に準じて、上記例示の有機スルホン酸と遷移金属以外の金属塩または塩基性の有機物とを反応させることによって有機スルホン酸塩にしたものが使用可能であり、例えば、ナフトールスルホン酸カルシウムやフェノールスルホン酸カルシウムは、ナフトールスルホン酸やフェノールスルホン酸を純水で希釈した後、水酸化カルシウムを添加して混合し、ナフトールスルホン酸またはフェノールスルホン酸と水酸化カルシウムとを反応させることによって得ることができる。そして、その際、必要に応じて、フィルター濾過などの精製処理を行ってもよい。

次に、本発明のベースとなる酸化重合によって得られた導電性高分子について説明する。

上記導電性高分子の合成用モノマーとしては、チオフェン、ピロールおよびそれらの誘導体を使用することができる。

酸化重合による導電性高分子の合成にあたっては、まず、ピロール、チオフェン、それらの誘導体などの導電性高分子合成用モノマーを、有機スルホン酸、例えば、パラトルエンスルホン酸をドーパントとして用い、上記モノマーを化学酸化重合または電解酸化重合法によって重合させて、導電性高分子を合成する。

次に、得られた導電性高分子に対して、その表面を有機スルホン酸のアニオンと遷移金属以外のカチオンとからなる有機スルホン酸

塩の少なくとも 1 種による処理を行って、本発明の有機スルホン酸塩処理済みの導電性高分子（以下、この導電性高分子を「有機スルホン酸塩処理導電性高分子」という）を得る。ただし、この有機スルホン酸塩処理は、導電性高分子合成時の洗浄と密接な関係を有しているので、化学酸化重合による合成の場合と電解酸化重合による合成の場合とでは処理方法が異なるため、それぞれの場合について説明する。

まず、化学酸化重合による導電性高分子の合成では、アルコキシベンゼンスルホン酸、アルコキシナフタレンスルホン酸、アルコキシテトラリンスルホン酸などの有機スルホン酸を、遷移金属塩、例えば、第二鉄塩や第二銅塩にし、この有機スルホン塩と高分子原料モノマーとを、有機溶媒で特定濃度となるように、それぞれ別々にあらかじめ溶解しておき、その溶液同士を混合し、上記モノマーを重合させた後、洗浄、乾燥することによって、導電性高分子が得られる。上記の有機スルホン酸塩は、その遷移金属成分が高分子モノマーの酸化重合剤として働き、残りの有機スルホン酸成分は高分子マトリックス中に含有され、いわゆるドーパントの役割を果たす。この導電性高分子の合成に際して用いる有機溶媒としては、例えば、メタノール、エタノール、*n*-プロパノール、*n*-ブタノールなどが挙げられる。洗浄に際しては、有機スルホン酸、例えばメトキシベンゼンスルホン酸の濃度が数質量%程度の上記有機溶媒溶液または純水溶液を用い、洗浄後、上記有機溶媒または純水を用いて過剰の有機スルホン酸（ここではメトキシベンゼンスルホン酸）を取り除く。その後、濃度が数質量%程度の有機スルホン酸塩溶液（例えばフェノールスルホン酸カルシウム水溶液またはフェノールスルホン酸ナフチルアミン塩エタノール溶液）中に上記導電性高分子を数十分間浸漬した後、引き上げて乾燥する。

- 電解酸化重合による導電性高分子の合成では、有機スルホン酸（例えばブチルナフタレンスルホン酸）またはその塩（そのナトリウム塩、カリウム塩など）と、高分子原料モノマーとを、溶媒に溶解しておき、定電位または定電流条件下でモノマーの重合を行わせて導電性高分子を合成する。この導電性高分子の合成に際して用いる溶媒としては、水、メタノール、エタノール、*n*-プロパノール、*n*-ブタノールなどが挙げられる。そして、洗浄に際しては、有機スルホン酸、例えば濃度が数質量％程度のフェノールスルホン酸の上記溶媒のいずれかによる溶液を用いて洗浄し、その洗浄後、純水または上記溶媒で過剰の有機スルホン酸（ここではフェノールスルホン酸）を取り除く。その後、上記導電性高分子を濃度が数質量％程度の有機スルホン酸塩溶液（例えばフェノールスルホン酸カルシウム水溶液またはフェノールスルホン酸アミノアゾトルエン塩エタノール溶液）中に数十分間浸漬した後、引き上げて乾燥する。
- 5 上記のようにして合成し、かつ有機スルホン酸塩で処理した本発明の有機スルホン酸塩処理導電性高分子は、導電性が優れ、かつ耐熱性、耐湿性が優れていて、高温高湿下でも導電率の低下が少なく、高温での分解が少ないので、信頼性に富み、従って、コンデンサの陰極層、バッテリーの電極、帯電防止シートの導電剤などの用途に
- 10 おいて有用である。特に、本発明の有機スルホン酸塩処理導電性高分子を固体電解質として用いた固体電解コンデンサは優れた電気特性を有している。

実施例

- 以下に実施例を挙げて本発明をより具体的に説明するが、本発明
- 25 はそれらの実施例に限定されるものではない。なお、実施例の説明に先立ち、それらの実施例において、酸化重合によって得られた導電性高分子を処理するために用いる有機スルホン酸塩溶液の調製を

調製例 1 ～ 15 として示す。また、以下において溶液などの濃度を示す%は、特にその基準を付記しないかぎり、質量%である。

調製例 1

10 5 10%パラトルエンスルホン酸水溶液1000gを室温下で攪拌しながら、2molの水酸化ナトリウムでpH6程度に調整することにより、パラトルエンスルホン酸ナトリウム水溶液を得た。

調製例 2

10 5%パラトルエンスルホン酸水溶液1000gを室温下で攪拌しながら、水酸化カルシウムを30g添加し、pHを測定しながら攪拌を続け、pH6付近になったところで、0.4μmのガラスフィルターで濾過して不溶物を取り除くことにより、パラトルエンスルホン酸カルシウム水溶液を得た。

調製例 3

15 5%フェノールスルホン酸水溶液1000gを室温下で攪拌しながら、水酸化マグネシウムを25g添加し、pHを測定しながら攪拌を続け、pH6付近になったところで、0.4μmのガラスフィルターで濾過して不溶物を取り除くことにより、フェノールスルホン酸マグネシウム水溶液を得た。

調製例 4

20 5%フェノールスルホン酸水溶液1000gを室温下で攪拌しながら、水酸化カルシウムを30g添加し、pHを測定しながら攪拌を続け、pH6付近になったところで、0.4μmのガラスフィルターで濾過することにより、フェノールスルホン酸カルシウム水溶液を得た。

25 調製例 5

5%ペンタフルオロベンゼンスルホン酸水溶液1000gを室温下で攪拌しながら、水酸化カルシウムを30g添加し、pHを測定

しながら攪拌を続け、pH 6 付近になったところで、0.4 μ m のガラスフィルターで濾過して不溶物を取り除くことにより、ペンタフルオロベンゼンスルホン酸カルシウム水溶液を得た。

調製例 6

- 5 5 % スルホサリチル酸水溶液 1000 g を室温下で攪拌しながら、水酸化カルシウムを 3.0 g 添加し、pH を測定しながら攪拌を続け、pH 6 付近になったところで、0.4 μ m のガラスフィルターで濾過して不溶物を取り除くことにより、スルホサリチル酸カルシウム水溶液を得た。

10 調製例 7

- 10 % 硫酸アルミニウム水溶液 1000 ml に 2 N 水酸化ナトリウム水溶液を添加することにより、pH 7.6 に調整した。生じた沈殿物を 4 μ m のガラスフィルターを用いて濾過により回収した後、1000 ml の純水に拡散させるため 10 分間攪拌した。さらに、
15 4 μ m のガラスフィルターを用いた沈殿回収操作を 3 回繰り返した後、800 ml の純水に沈殿を拡散させた。そこに、フェノールスルホン酸 281 g を添加し、15 時間室温で攪拌した後、0.4 μ m のガラスフィルターで濾過して不溶物を取り除くことにより、フェノールスルホン酸アルミニウム水溶液を得た。

20 調製例 8

2 % フェノールスルホン酸エタノール溶液 1000 g を室温下で攪拌しながら、上記フェノールスルホン酸成分と等モル量の 2 % アミノアゾトルエンエタノール溶液を滴下することにより、フェノールスルホン酸アミノアゾトルエン溶液を得た。

25 調製例 9

10%フェノールスルホン酸水溶液1000gを室温下で攪拌しながら、10%イミダゾール水溶液を滴下し、pH6付近に調整することにより、フェノールスルホン酸イミダゾール溶液を得た。

調製例10

- 5 10%メトキシベンゼンスルホン酸水溶液1000gを室温下で攪拌しながら、水酸化カルシウムを30g添加し、pHを測定しながら攪拌を続け、pH6付近になったところで、0.4 μ mのガラスフィルターで濾過して不溶物を取り除くことにより、メトキシベンゼンスルホン酸カルシウム水溶液を得た。

10 調製例11

5%ナフトールスルホン酸水溶液1000gを室温下で攪拌しながら、水酸化カルシウムを30g添加し、pHを測定しながら攪拌を続け、pH6付近になったところで、0.4 μ mのガラスフィルターで濾過して不溶物を取り除くことにより、ナフトールスルホン

- 15 酸カルシウム水溶液を得た。

調製例12

10%カテコールスルホン酸水溶液1000gを室温下で攪拌しながら、水酸化カルシウムを30g添加し、pHを測定しながら攪拌を続け、pH6付近になったところで、0.4 μ mのガラスフィ

- 20 ルターで濾過して不純物を取り除くことにより、カテコールスルホン酸カルシウム水溶液を得た。

調製例13

10%クレゾールスルホン酸水溶液1000gを室温下で攪拌しながら、水酸化カルシウムを30g添加し、pHを測定しながら攪

- 25 拌を続け、pH6付近になったところで、0.4 μ mのガラスフィルターで濾過して不純物を取り除くことにより、クレゾールスルホン酸カルシウム水溶液を得た。

調製例 1 4

10 %スルホフタル酸水溶液 1 0 0 0 g を室温下で攪拌しながら、水酸化カルシウムを 3 0 g 添加し、p H を測定しながら攪拌を続け、p H 6 付近になったところで、0 . 4 μ m のガラスフィルターで濾過して不純物を取り除くことにより、スルホフタル酸カルシウム水溶液を得た。

調製例 1 5

10 %ドデシルフェノールスルホン酸溶液（エタノール 5 0 % 水溶液）1 0 0 0 g を室温下で攪拌しながら、水酸化カルシウムを 3 0 g 添加し、p H を測定しながら攪拌を続け、p H 6 付近になったところで、0 . 4 μ m のガラスフィルターで濾過して不純物を取り除くことにより、ドデシルフェノールスルホン酸カルシウム水溶液を得た。

つぎに、化学酸化重合によりポリエチレンジオキシチオフエンを合成し、得られたポリエチレンジオキシチオフエンを上記調製例 1 ~ 1 1 で調製した有機スルホン酸塩溶液で処理して実施例 1 ~ 1 1 とし、上記と同様の化学酸化重合により得られたポリエチレンジオキシチオフエンを有機スルホン酸塩溶液などで処理しなかったものを比較例 1 とし、また、上記と同様の化学酸化重合により得られたポリエチレンジオキシチオフエンを実施例 1 ~ 1 1 のような有機スルホン酸塩溶液ではなく有機スルホン酸溶液で処理したものを比較例 2 ~ 5 として示す。

実施例 1 ~ 1 1

まず、以下に示すようにして、化学酸化重合によりポリエチレンジオキシチオフエンを合成した。

パラトルエンスルホン酸第二鉄塩を 0 . 5 m o l / l 濃度になるように n - ブタノールで溶解させた。これを実施例 1 ~ 1 1 で用い

る分用意し、それぞれの溶液に 3, 4-エチレンジオキシチオフェンを 0.5 mol/l 濃度になるように添加して充分にかき混ぜ、上記スルホン酸第二鉄を酸化剤として、それぞれ 3, 4-エチレンジオキシチオフェンの酸化重合を開始させ、それらを直ちに、別々の 3 cm × 5 cm のセラミックプレート上にそれぞれ 180 μ l 滴下した。

それらをその状態で温度 25 $^{\circ}$ C、相対湿度（以下、単に「湿度」で表す）60%の条件下で 12 時間重合させてポリエチレンジオキシチオフェンをセラミックプレート上で膜状に合成し、その膜状のポリエチレンジオキシチオフェンが形成されたセラミックプレートを 2% パラトルエンスルホン酸水溶液中に 60 分間浸漬することによって洗浄し、その後、エタノール中に 30 分間浸漬することによって過剰のパラトルエンスルホン酸を取り除いた。その後、前記の調製例 1 ~ 11 で調製したスルホン酸溶液をそれぞれ濃度調整していずれも濃度 2% の有機スルホン酸塩溶液にし、それらの有機スルホン酸塩溶液のそれぞれに、上記ポリエチレンジオキシチオフェンが形成されたセラミックプレートを浸漬し、5 分後に取り出し、50 $^{\circ}$ C で 30 分間乾燥した後、150 $^{\circ}$ C で 40 分間乾燥することによって、ポリエチレンジオキシチオフェンへの有機スルホン酸塩処理を行って、実施例 1 ~ 11 とした。

比較例 1

実施例 1 と同様の化学酸化重合によって得られたポリエチレンジオキシチオフェンを、実施例 1 のような有機スルホン酸塩処理をすることなく、そのまま用いて比較例 1 とした。

比較例 2 ~ 5

実施例 1 と同様の化学酸化重合によって得られたポリエチレンジオキシチオフェンを 2% パラトルエンスルホン酸水溶液で処理した

- ものを比較例 2 とし、2 % パラトルエンスルホン酸水溶液エタノール溶液で処理したものを比較例 3 とし、2 % フェノールスルホン酸水溶液で処理したものを比較例 4 とし、2 % フェノールスルホン酸エタノール溶液で処理したものを比較例 5 とした。すなわち、これらの比較例 2 ～ 5 は、実施例 1 ～ 11 では有機スルホン酸塩溶液で処理したのに代えて、有機スルホン酸溶液で処理したものであって、そのように処理液が変わったことを除き、処理方法は実施例 1 ～ 11 の場合と同様である。

試験例 1

- 10 上記のようにセラミックプレート上に形成したポリエチレンジオキシチオフエンを有機スルホン酸塩で処理した実施例 1 ～ 11、上記のような有機スルホン酸塩処理をしなかった比較例 1 および有機スルホン酸で処理した比較例 2 ～ 5 のセラミックプレート上のポリエチレンジオキシチオフエンに、1.5 トン (t) の荷重をかけた
- 15 まま 5 分間静置し、膜圧を均等にした後、それらのポリエチレンジオキシチオフエンの電導度を室温 (約 25℃) 下で J I S K 7 1 9 4 に準じて 4 探針方式の電導度測定器 [三菱化学製 M C P - T 6 0 0 (商品名)] により測定した。その結果を後記の表 1 に使用した処理液中の成分名と共に示す。

20 試験例 2 (高温貯蔵試験)

- 試験例 1 で伝導度を測定した実施例 1 ～ 11 および比較例 1 ～ 5 のポリエチレンジオキシチオフエンをそのセラミックプレートと共に 130℃ の恒温槽中に静置し、120 時間貯蔵後に上記プレートを取り出し、そのポリエチレンジオキシチオフエンの電導度を試験
- 25 例 1 と同様に測定し、高温貯蔵による電導度の低下率を調べた。その結果を後記の表 2 に示す。なお、この電導度の低下率は、初期電導度 [高温貯蔵試験前に測定した電導度値 (すなわち、試験例 1 で

測定した電導度値) から貯蔵後の電導度値を引いたときの差を初期電導度値で割り、パーセント (%) で示したものである。その電導度の低下率を算出するための式は次の通りである。

初期電導度値－貯蔵後の電導度値

$$5 \quad \text{電導度の低下率 (\%)} = \frac{\text{初期電導度値} - \text{貯蔵後の電導度値}}{\text{初期電導度値}} \times 100$$

試験例 3 (高温高湿貯蔵試験)

85℃、湿度85%の恒温槽中に300時間貯蔵した以外は、試験例2と同様の操作を行って、電導度の低下率を調べた。その結果

10 後記の表3に示す。

15

20

25

表 1

	処理液中の成分名	電導度 (S/cm)
実施例 1	パラトルエンスルホン酸ナトリウム	9.4
実施例 2	パラトルエンスルホン酸カルシウム	9.8
実施例 3	フェノールスルホン酸マグネシウム	10.5
実施例 4	フェノールスルホン酸カルシウム	10.2
実施例 5	ペンタフルオロベンゼンスルホン酸カルシウム	11.6
実施例 6	スルホサリチル酸カルシウム	9.9
実施例 7	フェノールスルホン酸アルミニウム	13.8
実施例 8	フェノールスルホン酸アミノアゾトルエン	11.8
実施例 9	フェノールスルホン酸イミダゾール	11.5
実施例 10	メトキシベンゼンスルホン酸カルシウム	10.8
実施例 11	ナフトールスルホン酸カルシウム	9.8
比較例 1	処理無し	8.0
比較例 2	パラトルエンスルホン酸	15.0
比較例 3	パラトルエンスルホン酸	14.5
比較例 4	フェノールスルホン酸	14.0
比較例 5	フェノールスルホン酸	14.0

表 2

	電導度の低下率 (%) (130℃で120時間貯蔵後)
実施例 1	40
実施例 2	36
実施例 3	27
実施例 4	17
実施例 5	27
実施例 6	25
実施例 7	18
実施例 8	23
実施例 9	22
実施例 10	31
実施例 11	28
比較例 1	90
比較例 2	54
比較例 3	54
比較例 4	49
比較例 5	48

表 3

	電導度の低下率 (%) (85℃、湿度85%で3.00時間貯蔵後)
実施例 1	4 4
実施例 2	4 0
実施例 3	2 9
実施例 4	2 5
実施例 5	3 5
実施例 6	3 3
実施例 7	2 2
実施例 8	2 8
実施例 9	3 0
実施例 10	2 8
実施例 11	3 0
比較例 1	6 2
比較例 2	4 8
比較例 3	4 9
比較例 4	4 9
比較例 5	5 0

表 1 に示すように、酸化重合によって得られたポリエチレンジオキシチオフエンを洗浄後に有機スルホン酸塩溶液で処理した実施例 1 ～ 11 の有機スルホン酸塩処理ポリエチレンジオキシチオフエン（この有機スルホン酸塩処理ポリエチレンジオキシチオフエンは、

5 酸化重合によって得られたポリエチレンジオキシチオフエンのマトリックス上に有機スルホン酸塩が被覆しているか、または上記酸化重合によって得られたポリエチレンジオキシチオフエンのマトリックス中に有機スルホン酸塩が含有されている。ただし、以後、簡略化して、この状態のポリエチレンジオキシチオフエンを「実施例の

10 ポリエチレンジオキシチオフエン」で示す。）は、有機スルホン酸塩溶液で処理していない比較例 1 のポリエチレンジオキシチオフエンに比べて、電導度が高かった。ただし、この試験例 1 では、この実施例 1 ～ 11 の有機スルホン酸塩処理ポリエチレンジオキシチオフエンは、酸化重合によって得られたポリエチレンジオキシチオフ

15 エンを洗浄後に有機スルホン酸溶液で処理した比較例 2 ～ 5 のポリエチレンジオキシチオフエンに比べて、電導度が低かったが、この比較例 2 ～ 5 のポリエチレンジオキシチオフエンは、試験例 2 ～ 3 で示すような高温下や高温高湿下の貯蔵では、実施例 1 ～ 11 のポリエチレンジオキシチオフエンに比べて、電導度の低下が大きくなる。

20 すなわち、表 2 ～ 表 3 に示すように、実施例 1 ～ 11 のポリエチレンジオキシチオフエンは、比較例 1 のポリエチレンジオキシチオフエンに比べてはもとより、比較例 2 ～ 5 のポリエチレンジオキシチオフエンに比べても、高温下や高温高湿下での貯蔵による電導度の低下が少なく、耐熱性、耐湿性が優れていたが、有機スルホン

25 酸溶液で処理した比較例 2 ～ 5 のポリエチレンジオキシチオフエンは、試験例 1 では実施例 1 ～ 11 のポリエチレンジオキシチオフエンより電導度が高かったものの、高温下や高温高湿下では電導度の

低下が大きく、耐熱性、耐湿性が実施例 1～11 のポリエチレンジオキシチオフエンに比べて劣っていた。

実施例 12～19

導電性高分子を合成するところまで（温度 25℃、湿度 60% で
5 12 時間酸化重合を行うところまで）は、実施例 1 と同じ操作を行
った。そして、2%パラトルエンスルホン酸水溶液で洗浄する代わ
りに、ポリエチレンジオキシチオフエンを形成したセラミックプレ
ートをエタノール中に 5 分間浸漬し、取り出して 50℃で 1 時間乾
燥した。前記の調製例 4、6、9、12～15 で調製した有機スル
10 ホン酸塩溶液およびベンズアルデヒドスルホン酸ナトリウム（和光
純薬社製）を濃度調整して 2%有機スルホン酸塩溶液としたものの
それぞれを上記セラミックプレート上のポリエチレンジオキシチオ
フェン上に 100 μ l 滴下した後、室温下で 1 時間乾燥し、さらに、
200℃で 10 分間加熱した。ただし、上記有機スルホン酸塩溶液
15 の濃度調整にあたって、調製例 15 のものに関しては 50%エタノ
ール水溶液で濃度調整を行い、それ以外のものに関しては水で濃度
調整を行った。

実施例 20～24

導電性高分子を合成するところまで（温度 25℃、湿度 60% で
20 12 時間酸化重合を行うところまで）は、実施例 1 と同じ操作を行
った。そして、2%パラトルエンスルホン酸水溶液で洗浄する代わ
りに、ポリエチレンジオキシチオフエンを形成したセラミックプレ
ートをエタノール中に 5 分間浸漬し、取り出して 50℃で 1 時間乾
燥した。そして、前記実施例 12～19 で濃度 2%に調整した調製
25 例 4、6、14 の有機スルホン酸塩溶液およびベンズアルデヒドス
ルホン酸ナトリウム溶液をその成分が後記ならびに表 4 に示す割合
（質量比）になるように混合し、その混合液をそれぞれ上記セラミ

ックプレート上のポリエチレンジオキシチオフェン上に100 μ l
滴下した後、室温下で1時間乾燥し、さらに、200℃で10分間
加熱した。

- 5 なお、上記実施例20において用いた有機スルホン酸塩の混合液
はその成分としてフェノールスルホン酸カルシウムとベンズアルデ
ヒドスルホン酸ナトリウムとを質量比1:1で含んでおり、実施例
21において用いた有機スルホン酸塩の混合液はその成分としてフ
ェノールスルホン酸カルシウムとスルホサリチル酸カルシウムとを
質量比1:1で含んでおり、実施例22において用いた有機スルホン
10 酸塩の混合液はその成分としてフェノールスルホン酸カルシウム
とスルホフタル酸カルシウムとを質量比1:1で含んでおり、実施
例23において用いた有機スルホン酸塩の混合液はその成分として
フェノールスルホン酸カルシウムとスルホサリチル酸カルシウムと
スルホフタル酸カルシウムとを質量比1:1:1で含んでおり、実
15 施例24において用いた有機スルホン酸塩の混合液はその成分とし
てフェノールスルホン酸カルシウムとスルホフタル酸カルシウムと
ベンズアルデヒドスルホン酸ナトリウムとを質量比1:1:1で含
んでいる。

比較例6

- 20 有機スルホン酸塩溶液による処理を行わなかった以外は、実施例
12と同様にポリエチレンジオキシチオフェンを形成したセラミッ
クプレートをエタノール中に浸漬し、取り出して乾燥して比較例6
のポリエチレンジオキシチオフェンとした。

比較例7

- 25 実施例12における有機スルホン酸塩溶液による処理に代えて、
2%フェノールスルホン酸水溶液で処理した以外は、実施例12と
同様にして比較例7のポリエチレンジオキシチオフェンを得た。

試験例 4

上記実施例 1 2 ～ 2 4 および比較例 6 ～ 7 のポリエチレンジオキシチオフェンのそれぞれに 5 トンの荷重をかけたまま 5 分間静置し、膜圧を均等にした後、それらの電導度を試験例 1 と同様に 4 探針方式の電導度測定器〔三菱化学製 MCP-T 6 0 0 (商品名)〕により測定した。その結果を後記の表 4 に使用した処理液中の成分名と共に示す。

試験例 5

上記実施例 1 2 ～ 2 4 および比較例 6 ～ 7 のポリエチレンジオキシチオフェンについて、試験例 2 と同様の 1 3 0 ℃、1 2 0 時間の高温貯蔵試験を行い、その高温貯蔵による電導度の低下率を調べた。その結果を後記の表 5 に示す。

試験例 6

上記実施例 1 2 ～ 2 4 および比較例 6 ～ 7 のポリエチレンジオキシチオフェンについて、試験例 3 と同様の 8 5 ℃、湿度 8 5 % の高温高湿貯蔵試験を行い、その高温高湿貯蔵による電導度の低下率を調べた。その結果を後記の表 6 に示す。

20

25

表 4

	処理液中の成分名	電導度 (S/cm)
実施例 12	フェノールスルホン酸カルシウム	1 1 0
実施例 13	フェノールスルホン酸イミダゾール	1 1 9
実施例 14	スルホサリチル酸カルシウム	1 0 9
実施例 15	カテコールスルホン酸カルシウム	1 1 9
実施例 16	クレゾールスルホン酸カルシウム	1 1 5
実施例 17	スルホフタル酸カルシウム	1 1 9
実施例 18	ドデシルフェノールスルホン酸カルシウム	1 1 5
実施例 19	ベンズアルデヒドスルホン酸ナトリウム	1 2 0
実施例 20	フェノールスルホン酸カルシウム： ベンズアルデヒドスルホン酸ナトリウム＝ 1 : 1	1 2 4
実施例 21	フェノールスルホン酸カルシウム： スルホサリチル酸カルシウム＝1 : 1	1 1 0
実施例 22	フェノールスルホン酸カルシウム： スルホフタル酸カルシウム＝1 : 1	1 2 6
実施例 23	フェノールスルホン酸カルシウム：スルホ サリチル酸カルシウム：スルホフタル酸カ ルシウム＝1 : 1 : 1	1 1 9
実施例 24	フェノールスルホン酸カルシウム：スルホ フタル酸カルシウム：ベンズアルデヒドス ルホン酸ナトリウム＝1 : 1 : 1	1 2 8
比較例 6	処理無し	9 1
比較例 7	フェノールスルホン酸	1 4 0

表 5

	電導度の低下率 (%) (130℃で120時間貯蔵後)
実施例 1 2	3 2
実施例 1 3	3 5
実施例 1 4	3 9
実施例 1 5	2 9
実施例 1 6	3 0
実施例 1 7	4 2
実施例 1 8	3 5
実施例 1 9	4 0
実施例 2 0	1 8
実施例 2 1	1 8
実施例 2 2	1 8
実施例 2 3	1 5
実施例 2 4	1 1
比較例 6	9 9 . 1
比較例 7	6 4

表 6

	電導度の低下率 (%) (85℃、湿度85%で300時間貯蔵後)
実施例 1 2	4 1
実施例 1 3	3 9
実施例 1 4	4 3
実施例 1 5	3 7
実施例 1 6	3 6
実施例 1 7	4 1
実施例 1 8	4 0
実施例 1 9	4 1
実施例 2 0	2 2
実施例 2 1	2 1
実施例 2 2	2 2
実施例 2 3	1 6
実施例 2 4	1 3
比較例 6	9 2
比較例 7	6 2

表 4 に示すように、洗浄をほとんど行わず、マトリックス中に鉄分がかなり残っていると考えられる状態の導電性高分子でも、有機スルホン酸塩溶液で処理した実施例 12～24 のポリエチレンジオキシチオフエンは、そのような有機スルホン酸溶液による処理をしていない比較例 6 の導電性高分子に比べて、電導度が高かった。また、表 5 および表 6 に示すように、実施例 12～24 のポリエチレンジオキシチオフエンは、比較例 6 のポリエチレンジオキシチオフエンに比べてはもとより、有機スルホン酸溶液で処理した比較例 7 のポリエチレンジオキシチオフエンに比べても、高温下や高温高湿下での貯蔵による電導度の低下が少なく、耐熱性および耐湿性が優れていた。

試験例 7

実施例 4、実施例 10、実施例 15、実施例 20、実施例 24、比較例 1～2 および比較例 4 のポリエチレンジオキシチオフエンについて、TG-DTA 測定〔セイコー電子工業社製 SSC5200（商品名）、測定条件：昇温 5℃/min、初期温度 30℃、窒素雰囲気下〕を行い、100℃から 240℃に至るまでの質量減少率を下記の式により求めた。その結果を表 7 に処理液中の成分名と共に示す。

質量減少率 (%) = 240℃での質量減少率 (%) - 100℃での質量減少率 (%)

表 7

	処理液中の成分名	質量減少率 (%)
実施例 4	フェノールスルホン酸カルシウム	0.6
実施例 10	メトキシベンゼンスルホン酸カルシウム	0.6
実施例 15	カテコールスルホン酸カルシウム	0.6
実施例 20	フェノールスルホン酸カルシウム：ベン ズアルデヒドスルホン酸ナトリウム＝ 1：1	0.5
実施例 24	フェノールスルホン酸カルシウム：スル ホフタル酸カルシウム：ベンゾアルデヒ ドスルホン酸ナトリウム＝1：1：1	0.5
比較例 1	処理無し	0.7
比較例 2	パラトルエンスルホン酸	4.1
比較例 4	フェノールスルホン酸	4.4

表 7 に示すように、有機スルホン酸塩による処理をした実施例 4、
実施例 10、実施例 15、実施例 20 および実施例 24 のポリエチ
レンジオキシチオフエンは、有機スルホン酸で処理した比較例 2 や
比較例 4 のポリエチレンジオキシチオフエンに比べて、質量減少率
5 (%) が低かった。

これは、塩を形成していない有機スルホン酸で処理した比較例 2
や比較例 4 では、その有機スルホン酸が分解するのに対し、有機ス
ルホン酸塩で処理した実施例 4、実施例 10、実施例 15、実施例
20、実施例 24 などでは、その有機スルホン酸塩が有機スルホン
10 酸に比べて分解が少なく、耐熱性が優れていることによるものと考えられる。

試験例 8

実施例 4 のポリエチレンジオキシチオフエン（調製例 4 で調製し
たフェノールスルホン酸カルシウム水溶液で処理したポリエチレン
15 ジオキシチオフエン）と比較例 1 のポリエチレンジオキシチオフエン（有機スルホン酸塩溶液による処理をしていないポリエチレンジ
オキシチオフエン）とをそれぞれスパチュラで一部セラミックプレ
ートから剥がし取り、それらのそれぞれ約 20 mg をそれぞれ別々
の 20 ml 密栓付バイアル瓶に入れた。その中に 70 % 硝酸をそれ
20 ぞれ 1 ml ずつ入れた後、密栓し、50 °C で 48 時間静置すること
により、ポリエチレンジオキシチオフエンを完全に分解させた。そ
こに純水 19 ml をそれぞれ添加し、0.2 μ m のフィルターに通
した後、ICP 発光分析装置〔セイコー電子工業社製 SPS 120
0A（商品名）〕によりカルシウム量の測定を行った。その結果を
25 表 8 に示す。

表 8

	カルシウム量
実施例 4	3 8 p p m
比較例 1	0 . 1 p p m

表 8 に示す結果から明らかなように、実施例 4 のポリエチレンジオキシチオフェンには、カルシウムが保持されていることがわかる。

- 5 また、上記実施例 4 のポリエチレンジオキシチオフェンについて、EDX [H O R I B A 社製エネルギー分散型蛍光 X 線分析装置 E M A X - 1 7 7 0 (商品名)] を用いて分析したところ、ポリエチレンジオキシチオフェン中にカルシウムが均一に分散していた。この結果と試験例 7 の結果から、実施例 4 のポリエチレンジオキシチオ
- 10 フェンは、そのマトリックス中またはマトリックス上に、処理に用いた有機スルホン酸塩が均一に分散していることがわかる。

- 一般に、洗浄を行わなかったり、あるいは洗浄を行っても鉄分が残っている場合には、洗浄を行って鉄分を完全に取除いた場合に比べて、導電性高分子の耐熱性、耐湿性が悪くなることがわかって
- 15 いる。これは、2 価の鉄が 3 価の鉄に変わることによる、還元による脱ドーブ、あるいは高分子の分解によるものであると考えられる。上記実施例に示すように、有機スルホン酸塩水溶液で処理することによって、有機スルホン酸塩で処理しないものに比べて、耐熱性、耐湿性がよくなったのは、有機スルホン酸塩が、鉄の価数変化を抑
- 20 えることにより、導電性高分子からの還元による脱ドーブや分解を抑制したためであると考えられる。

実施例 2 5 ～ 2 6

この実施例 2 5 ～ 2 6 では電解酸化重合により得られた導電性高分子に有機スルホン酸塩溶液で処理した場合について示す。

まず、電解酸化重合の陽極として用いる導電性高分子でコートしたセラミックプレートの調製を行った。すなわち、酸化剤としてパラトルエンスルホン酸第二鉄溶液を用い、実施例 1 と同様の操作を行うことにより、ポリエチレンジオキシチオフエンを形成したセラミックプレートを得た。得られたセラミックプレートを陽極とし、ステンレス鋼（S U S 3 0 4）を陰極として、次の手順で電解酸化重合を行った。

ブチルナフタレンスルホン酸ナトリウムをあらかじめ 0. 0 4 m o l / l 濃度になるように純水に溶解した溶液に、ピロールを 0. 0 4 m o l / l 濃度になるように添加した。そして、上記に示した陽極と陰極を用い、1 m A / c m の定電流を 7 0 分間かけることにより、上記ブチルナフタレンスルホン酸ナトリウムをドーパントとして取り込んだポリピロールを合成した。これを 2 % ブチルナフタレンスルホン酸エタノール溶液により十分に洗浄した後、エタノールで過剰のブチルナフタレンスルホン酸を取り除いた後、得られたポリピロールをそのセラミックプレートと共に、前記の調製例 4 および調製例 8 で調製した有機スルホン酸塩溶液を濃度調整して 2 % 有機スルホン酸塩溶液にしたもののそれぞれに、それぞれ別々に 1 0 分間浸漬した。その後、上記プレートを引き上げ、5 0 ° C で 1 時間乾燥し、さらに 1 5 0 ° C で 1 時間乾燥して、実施例 2 5 のポリピロール / ポリエチレンジオキシチオフエン複合体および実施例 2 6 のポリピロール / ポリエチレンジオキシチオフエン複合体とした。

比較例 8

実施例 2 5 と同様に電解酸化重合して得られたポリピロール / ポリエチレンジオキシチオフエン複合体に実施例 2 5 のような有機スルホン酸塩による処理を行うことなく、それをそのまま用いて比較

例 8 のポリピロール／ポリエチレンジオキシチオフエン複合体とした。

試験例 9

上記実施例 25～26 および比較例 8 のポリピロール／ポリエチレンジオキシチオフエン複合体に 1.5 トンの荷重をかけたまま 5 時間静置して、膜厚を均一にした後、室温（約 25℃）下で J I S K 7194 に準じて、4 探針方式の電導度測定器〔三菱化学製 M C P - T 6 0 0（商品名）〕により表面抵抗を測定した。その結果を処理液中の成分名と共に表 9 に示す。

10

表 9

	処理液中の成分名	表面抵抗 (Ω)
実施例 25	フェノールスルホン酸カルシウム	6.8
実施例 26	フェノールスルホン酸アミノアゾトルエン	6.6
比較例 8	処理無し	8.9

表 9 に示すように、有機スルホン酸塩溶液で処理した実施例 25～26 のポリピロール／ポリエチレンジオキシチオフエン複合体は、そのような有機スルホン酸塩溶液による処理を行わなかった比較例 8 のポリピロール／ポリエチレンジオキシチオフエン複合体に比べて、表面抵抗が小さく、電導度が高いことを示していた。

15

試験例 10

上記実施例 25～26 および比較例 8 のポリピロール／ポリエチレンジオキシチオフエン複合体について、貯蔵時間を 48 時間に變更し、電導度の測定の代わりに表面抵抗を測定した以外は、試験例 2 と同様の操作を行って、高温貯蔵による表面抵抗の増加率を調べ

20

た。その結果を表 10 に示す。なお、表面抵抗の増加率は次の式に基づいて算出した。

$$\text{表面抵抗の増加率 (\%)} = \frac{\text{貯蔵後の表面抵抗値}}{\text{初期表面抵抗値}} \times 100$$

上記式中の初期表面抵抗値とは、貯蔵前に測定した表面抵抗値（すなわち、試験例 9 で測定した表面抵抗値）である。

表 10

	表面抵抗の増加率 (%) (130℃で 48 時間貯蔵後)
実施例 25	480
実施例 26	420
比較例 8	1200

表 10 に示すように、有機スルホン酸塩溶液で処理した実施例 25 ～ 26 のポリピロール／ポリエチレンジオキシチオフェン複合体は、上記のような有機スルホン酸塩溶液による処理を行っていない比較例 8 のポリピロール／ポリエチレンジオキシチオフェン複合体に比べて、高温貯蔵による表面抵抗の増加が少なく、耐熱性が優れていた。

実施例 27 ～ 29

実施例 4 のポリエチレンジオキシチオフェン、実施例 6 のポリエチレンジオキシチオフェンおよび実施例 7 のポリエチレンジオキシチオフェンを用いて、以下に示すように、固体電解コンデンサを製作した。

まず、タンタル焼結体を、リン酸水溶液に浸漬した後、電圧をかけることによって電解酸化を行った。その結果、タンタル焼結体の

表面に誘導体酸化被膜が形成された。次に、化学酸化重合を行うため、酸化剤およびドーパントとしてパラトルエンスルホン酸鉄（I I I）を含む溶液を調製した。上記のようにして表面に誘電体酸化皮膜を形成したタンタル焼結体を、上記パラトルエンスルホン酸鉄（I I I）を含む溶液に20分間浸漬し、その後、取り出して40℃で30分間乾燥した後、エチレンジオキシチオフェンのモノマーに15分間浸漬し、その後、取り出して約25℃で湿度約40%の雰囲気中で化学酸化重合を行った。そして、それを2%パラトルエンスルホン酸水溶液に60分間浸漬し、次いで純水に30分間浸漬することにより洗浄を行い、80℃で30分間乾燥を行った。さらに、パラトルエンスルホン酸鉄（I I I）を含む溶液に20分間浸漬するところから洗浄、乾燥を行う操作を10回繰り返すことにより、ポリエチレンジオキシチオフェンを合成した。その後、リン酸水溶液に浸漬した後、電圧をかけることで再化成を行ったあと、調製例4、調製例6および調製例7で調製した有機スルホン酸塩溶液を濃度調整してそれぞれ濃度を2%にした有機スルホン酸塩水溶液に、各サンプルをそれぞれ20分間浸漬した後、100℃で30分間乾燥を行った。その後、カーボンペーストおよび銀ペーストを付けた後、陽極層と陰極層からそれぞれ陽極リードと陰極リードを取り出し、その周囲をエポキシ樹脂により外殻を形成し、最後にエーjing処理を行うことによって、固体電解コンデンサを作製した。

比較例 9

ポリエチレンジオキシチオフェンに対して有機スルホン酸塩溶液による処理を行わなかった以外は、実施例27と同様に固体電解コンデンサを作製した。

比較例 10

ポリエチレンジオキシチオフェンに対して、実施例 27 における有機スルホン酸塩溶液による処理に代えて、2%フェノールスルホン水溶液で処理した以外は、実施例 27 と同様に固体電解コンデンサを作製した。

5 試験例 11

上記実施例 27～29 および比較例 9～10 の固体電解コンデンサを 85℃、湿度 85% の条件下で 1,000 時間貯蔵して静電容量を測定した。この静電容量は、貯蔵前にも測定しており、それを初期特性値し、その初期特性値に対する高湿下での貯蔵後の静電容量に対する比率で表 11 に示した。また、上記実施例 27～29 および比較例 9～10 の固体電解コンデンサについて等価直列抵抗 (ESR) を測定した。その結果を処理液中の成分名と共に表 11 に示す。

表 11

	処理液中の成分名	静電容量 (%)	等価直列抵抗 (%)
実施例 27	フェノールスルホン酸カルシウム	95	118
実施例 28	スルホサリチル酸カルシウム	93	116
実施例 29	フェノールスルホン酸アルミニウム	94	114
比較例 9	処理無し	85	160
比較例 10	フェノールスルホン酸	75	139

15

表 11 に示すように、有機スルホン酸塩溶液で処理したポリエチレンジオキシチオフェンを用いた実施例 27～29 の固体電解コンデンサは、上記のような有機スルホン酸塩溶液による処理をしていないポリエチレンジオキシチオフェンを用いた比較例 9 の固体電解

コンデンサや有機スルホン酸溶液で処理したポリエチレンジオキシチオフェンを用いた比較例 10 の固体電解コンデンサに比べて、高温高湿下での貯蔵による静電容量の低下が少なく、かつ等価直列抵抗値の変化も少なく、耐熱性、耐湿性が優れていた。

5 産業上の利用可能性

以上説明したように、本発明の導電性高分子は、導電性が優れ、かつ耐熱性、耐湿性が優れていて、高温高湿下でも導電率の低下が少なく、高温での分解が少ない。従って、その導電性高分子を固体電解質として用いた本発明の固体電解コンデンサは、高温高湿下で

10 の特性低下が少なく、信頼性に富んでいる。

請 求 の 範 囲

1. 酸化重合によって得られた導電性高分子のマトリックス上に有機スルホン酸のアニオンと遷移金属以外のカチオンとからなる有機スルホン酸塩の少なくとも1種が被覆するか、または上記酸化重
- 5 合によって得られた導電性高分子のマトリックス中に有機スルホン酸のアニオンと遷移金属以外のカチオンとからなる有機スルホン酸塩の少なくとも1種を含有することを特徴とする導電性高分子。
2. 導電性高分子合成用のモノマーが、チオフェン、ピロールおよびそれらの誘導体よりなる群から選ばれる少なくとも1種であることを特徴とする請求項1記載の導電性高分子。
- 10 3. 酸化重合によって得られた導電性高分子が、有機スルホン酸をドーパントとして用いて得られたものであることを特徴とする請求項1記載の導電性高分子。
4. 有機スルホン酸塩のカチオンが、遷移金属以外の金属カチオンであることを特徴とする請求項1記載の導電性高分子。
- 15 5. 有機スルホン酸塩のカチオンが、骨格として複素5員環、ベンゼン環、ナフタレン環、テトラリン環およびアントラセン環よりなる群から選ばれる少なくとも1種を有し、かつNH基およびNH₂基よりなる群から選ばれる少なくとも1種を有することを特徴とする請求項1記載の導電性高分子。
- 20 6. 有機スルホン酸塩のアニオンが、骨格としてベンゼン環、ナフタレン環、テトラリン環およびアントラセン環よりなる群から選ばれる少なくとも1種を有することを特徴とする請求項1記載の導電性高分子。
- 25 7. 有機スルホン酸塩のアニオンが、骨格としてベンゼン環、ナフタレン環、テトラリン環およびアントラセン環よりなる群から選ばれる少なくとも1種を有し、かつ、その骨格に炭素数1～12の

アルキル基、ヒドロキシル基、炭素数 2 ～ 10 のアルコキシカルボ
ニル基、炭素数 1 ～ 10 のアルコキシル基およびアルデヒド基より
なる群から選ばれる少なくとも 1 種の官能基と、少なくとも 1 個の
スルホン酸とが結合していることを特徴とする請求項 1 記載の導電
5 性高分子。

8. 有機スルホン酸塩のアニオンが、骨格としてベンゼン環、ナ
フタレン環、テトラリン環およびアントラセン環よりなる群から選
ばれる少なくとも 1 種を有し、かつ、その骨格に炭素数 1 ～ 12 の
アルキル基、ヒドロキシル基、炭素数 2 ～ 10 のアルコキシカルボ
10 ニル基、炭素数 1 ～ 10 のアルコキシル基およびアルデヒド基より
なる群から選ばれる少なくとも 1 種の官能基と、少なくとも 1 個の
スルホン酸基とが結合し、上記スルホン酸のプロトンが一部フッ素
で置換されていることを特徴とする請求項 1 記載の導電性高分子。

9. 有機スルホン酸塩が、骨格としてベンゼン環、ナフタレン環、
15 テトラリン環およびアントラセン環よりなる群から選ばれる少なく
とも 1 種を有し、かつ、その骨格にヒドロキシル基と、少なくとも
1 個のスルホン酸とが結合したアニオンを有する有機スルホン酸塩
と、骨格としてベンゼン環、ナフタレン環、テトラリン環およびア
ントラセン環よりなる群から選ばれる少なくとも 1 種を有し、かつ、
20 その骨格に炭素数 1 ～ 10 のアルデヒド基と、少なくとも 1 個のス
ルホン酸基とが結合したアニオンを有する有機スルホン酸塩との混
合物であることを特徴とする請求項 1 記載の導電性高分子。

10. 酸化重合が化学酸化重合であり、その化学酸化重合で得ら
れた導電性高分子が、有機スルホン酸の遷移金属塩をドーパント兼
25 酸化剤として用いて得られたものであることを特徴とする請求項 1
記載の導電性高分子。

11. 請求項1～10のいずれかに記載の導電性高分子を固体電解質として用いたことを特徴とする固体電解コンデンサ。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/011676

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C08G61/12, C08L101/12, C08L65/00, C08K5/42, H01G9/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C08G61/00-12, C08L1/00-101/16, C08K3/00-13/08, H01G9/02

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

WPI/L

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, X	JP 2004-189789 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 08 July, 2004 (08.07.04), Claims; Par. Nos. [0022] to [0067] (Family: none)	1-4, 6, 11
X	US 6344966 B1 (SHOWA DENKO KABUSHIKI KAISHA), 05 February, 2002 (05.02.02), Column 14, line 36 to column 17, line 59; column 20, line 11 to column 35, line 11; Claims & WO 99/60586 A1 & EP 1085540 A1 & JP 2000-550115 A	1-4, 6-8, 11

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search
26 October, 2004 (26.10.04)

Date of mailing of the international search report
16 November, 2004 (16.11.04)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/011676

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2003-40856 A (Mitsui Chemicals, Inc.), 13 February, 2003 (13.02.03), Claims; Par. Nos. [0013] to [0015], [0020] to [0023], [0025] to [0026], [0031]; examples (Family: none)	1-4, 6-8, 11
X	JP 2002-134363 A (The Japan Carlit Co., Ltd.), 10 May, 2002 (10.05.02), Claims; Par. No. [0036]; examples (Family: none)	1-4, 6-7, 11
X	JP 2001-6983 A (Showa Denko Kabushiki Kaisha), 12 January, 2001 (12.01.01), Claims; Par. Nos. [0047] to [0052]; examples (Family: none)	1-4, 6-7, 11
X	JP 11-54374 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 26 February, 1999 (26.02.99), Claims; Par. Nos. [0024] to [0026], [0034]; examples & US 6134099 A	1-4, 6-7, 11
X	JP 10-308116 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 17 November, 1998 (17.11.98), Claims; Par. No. [0016] (Family: none)	1-4, 6-7, 11
A	JP 2003-160647 A (Tayca Corp.), 03 June, 2003 (03.06.03), Full text (Family: none)	1-11
A	JP 2003-158043 A (Tayca Corp.), 30 May, 2003 (30.05.03), Full text (Family: none)	1-11

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int. Cl ⁷ C08G61/12, C08L101/12, C08L65/00, C08K5/42, H01G9/02		
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC)) Int. Cl ⁷ C08G61/00-12, C08L1/00-101/16, C08K3/00-13/08, H01G9/02		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの		
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語) WPI/L		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
P, X	JP 2004-189789 A (松下電器産業株式会社) 2004.07.08, 特許請求の範囲, 【0022】～【0067】 (ファミリーなし)	1-4, 6, 11
X	US 6344966 B1 (SHOWA DENKO K.K.) 2002.02.05, 第14欄第36行目～第17欄第59行目, 第20欄第11行目～第35欄第11行目、特許請求の範囲 & WO 99/60586 A1 & EP 1085540 A1 & JP 2000-550115 A	1-4, 6-8, 11
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願 の日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日 26.10.2004	国際調査報告の発送日 16.11.2004	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 富士 良宏	4 J 8830
電話番号 03-3581-1101 内線 6829		

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 2003-40856 A (三井化学株式会社) 2003. 02. 13, 特許請求の範囲, 【0013】～【0015】, 【0020】～【0023】, 【0025】～【0026】, 【0031】, 実施例 (ファミリーなし)	1-4, 6-8, 11
X	JP 2002-134363 A (日本カーリット株式会社) 2002. 05. 10, 特許請求の範囲, 【0036】, 実施例 (ファミリーなし)	1-4, 6-7, 11
X	JP 2001-6983 A (昭和電工株式会社) 2001. 01. 12, 特許請求の範囲, 【0047】～【0052】, 実施例 (ファミリーなし)	1-4, 6-7, 11
X	JP 11-54374 A (松下電器産業株式会社) 1999. 02. 26, 特許請求の範囲, 【0024】～【0026】, 【0034】, 実施例 & US 6134099 A	1-4, 6-7, 11
X	JP 10-308116 A (松下電器産業株式会社) 1998. 11. 17, 特許請求の範囲, 【0016】 (ファミリーなし)	1-4, 6-7, 11
A	JP 2003-160647 A (テイカ株式会社) 2003. 06. 03, 全文 (ファミリーなし)	1-11
A	JP 2003-158043 A (テイカ株式会社) 2003. 05. 30, 全文 (ファミリーなし)	1-11